

Prodn. of ethylene and propylene from methane - in high yield and selectivity without need for prior conversion to synthesis gas**Publication number:** DE4333372**Publication date:** 1994-04-07**Inventor:** SANFILIPPO DOMENICO (IT); ROSSINI STEFANO (IT)**Applicant:** Snam Progetti (IT); EniRicerche SpA (IT)**Classification:****- international:** C07C2/84; C07C5/32; C07C11/02; C07C2/00;
C07C5/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07C11/04**- european:** C07C2/84; C07C5/32B2; C07C5/32B4B; C07C11/02**Application number:** DE19934333372 19930930**Priority number(s):** IT1992MI02280 19921001**Also published as:**

US5430219 (A1)



RU2100334 (C1)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE4333372**

Integrated process for the prodn. of olefins, pref. ethylene and propylene from a methane contg. gas mixt. (I) comprises: (A) conversion of methane to higher hydrocarbons (II) by oxidative coupling in the presence of air and/or oxygen in a molar ratio of CH₄/O₂ of 1100 at 500-1000 deg. C and 0.1-10 atm with a contact time of 0.01-10 (pref. 0.03-3.6) secs.; (B) dehydrogenation of (II) using a catalyst (III) at 400-950 deg. C and 0.01-10 atm with a contact time of 0.01-50 secs. to produce a mixt. contg. the corresp. olefins; (C) removal of H₂O, CO₂, CO and H_n from the olefin mixt.; (D) removal of unreacted methane and recycling upstream of step (A); (E) sepn. of ethylene from the olefin mixt.; and (F) sepn. of the olefinic mixt. from ethane. USE/ADVANTAGE - The process is useful for the prepn. of ethylene and propylene from natural gas. The process is integrated and does not require the conversion of methane to syn-gas and gives higher yield and selectivity than prior art.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 43 33 372 A 1

(51) Int. Cl. 5:
C 07 C 11/04

DE 43 33 372 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 33 372.9
(22) Anmeldetag: 30. 9. 93
(23) Offenlegungstag: 7. 4. 94

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
01.10.92 IT MI92A002280

(71) Anmelder:
Snamprogetti S.p.A., Mailand/Milano, IT;
Eniricerche S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:
Frhr. von Pechmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Brandes, J., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;
von Hellfeld, A., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte;
Würtenberger, G., Rechtsanw., 81541 München

(72) Erfinder:
Sanfilippo, Domenico, Mailand/Milano, IT; Rossini,
Stefano, Mailand/Milano, IT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Methan-enthaltenden Gasmischungen

(55) Integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen, insbesondere Ethylen und Propylen, ausgehend von einer Methan-enthaltenden Gasmischung,
dadurch gekennzeichnet, daß das integrierte Verfahren im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:
-- Umwandlung von Methan in höhere Kohlenwasserstoffe durch oxidative Kopplung, die in Gegenwart von Luft und/oder Sauerstoff mit einem Molverhältnis CH₄/O₂ im Bereich von 1 bis 100, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 10 Sekunden, vorzugsweise von 0,03 bis 3,6 Sekunden, durchgeführt wurde;
-- Dehydrogenierung der höheren Kohlenwasserstoffe mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 950°C unter einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 50 Sekunden, wobei eine Mischung erhalten wird, die die entsprechenden Olefine enthält;
-- Entfernung von H₂O, CO₂, CO und H₂ aus der erhaltenen olefinischen Mischung;
-- Entfernung nicht umgewandelten Methans aus der olefinischen Mischung und Recyclen derselben stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe;
-- Abtrennung des Ethylen aus der olefinischen Mischung;
-- Abtrennung der olefinischen Mischung von nicht-dehydriertem Ethan.

DE 43 33 372 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen, ausgehend von Methan-enthaltenden Gasmischungen, insbesondere natürlich vorkommenden Gasmischungen (Erdgas).

Das Ausmaß, in dem industriell Verbindungen eingesetzt werden, die eine Vielzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, ist beträchtlich. Es gibt drei Quellen für Kohlenstoffatome: Petroleum (Erdöl) zur Zeit die Hauptquelle (Petrochemie); natürliches Gas, dessen Hauptkomponente (bei weitem) Methan ist und das sehr oft zusammen mit Petroleum vorgefunden wird; und Kohle.

Abgesehen von den höheren Komponenten, die in feuchtem Erdgas enthalten sind und welche als solche eingesetzt werden können, erfordert die industrielle chemische Ausbeutung von Methan und Kohle, daß wenigstens ein Grundgerüst von zwei Kohlenstoffatomen aufgebaut und eine reaktive Stelle, beispielsweise eine Doppelbindung, eingeführt wird: Deshalb ist es voreiliglich erforderlich, jene (Methan und Kohle) wenigstens in Ethylen umzuwandeln.

Ein gebräuchliches Verfahren, um dieses zu erreichen, ist das sogenannte Syngas-Verfahren. Hierbei können Mischungen verschiedener Arten von höheren paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen (beispielsweise solche, die zwei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten) durch das sogenannte "Fischer-Tropsch"-Verfahren gewonnen werden; und durch deren anschließende Modifikation über Fe-, Co-, Ni-Katalysatoren, als solche, oder Mischungen davon, in verschiedener Weise modifiziert werden. Nach einer anderen Verfahrensweise kann Syngas in Methanol über Cu-, Zn-, Al-, Cr-basierte Katalysatoren von oxidischem Charakter umgewandelt werden ("oxidische Katalysatoren"), gemäß vielfach im industriellen Ausmaß eingesetzter Technologien, und Methanol kann im Anschluß daran in Olefine umgewandelt werden, über Zeolithen gemäß dem MTO-Verfahren.

Das grundlegende Problem bei all den zuvor genannten Verfahren liegt darin, daß die Syngasherstellung sehr aufwendig ist und ökonomisch eine Belastung darstellt. Deshalb wird es als ein Ziel von höchstem Interesse angesehen, Ethylen direkt aus einer Primärquelle von Kohlenstoffatomen zu erhalten, ohne daß man auf die intermedäre Syngasherstellung zurückgreifen muß. Während eine solche direkte Route im Falle von Kohle unmöglich ist, kann man Methan vorteilhafterweise mit Luft (Sauerstoff) über oxidischen Katalysatoren reagieren lassen, wobei Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen erhalten werden: Eine solche Reaktion ist als "oxidative Kopplung" bekannt.

Innerhalb einer Fraktion, die "n"-Kohlenstoffatome enthält, überwiegt im allgemeinen die paraffinische Komponente die olefinische. Nur wenn man mit langen Kontaktzeiten arbeitet, bei den höchsten Arbeitstemperaturen, die für das oxidative Koppeln berichtet werden, das sind 850–950°C, und in Gegenwart von größeren Mengen Sauerstoff, können Olefine in einer Menge erhalten werden, die derjenigen das Paraffins gleich oder etwas darüber ist.

Unglücklicherweise bedeutet eine lange Kontaktzeit schlechten Mengendurchsatz pro Katalysatorvolumen-(oder Massen)-Einheit und Zeiteinheit, während größere Mengen Sauerstoff, soweit eine höhere Methanumsatzgeschwindigkeit vorhanden ist, zu einer geringeren Selektivität bei der Kohlenwasserstoffbildung für die oxidative Kopplungsreaktion führt.

Nach einem alternativen Verfahren wurde festgestellt, daß der Zusatz von flüchtigen, Chlor enthaltenden organischen Verbindungen die Bildung von Ethylen aus Ethan begünstigen kann. Das Vorhandensein solcher chlorierten Verbindungen bedingt die Anwesenheit von Chlor im Endprodukt. Ein solches Vorhandensein begrenzt in beträchtlicher Weise den möglichen Einsatz von Olefin wegen der Materialeigenschaften und Korrosionsproblemen.

Die Anmelder haben nun ein Verfahren gefunden, das eine beträchtliche Steigerung des Olefin/Paraffin-Verhältnisses bei jeder Fraktion mit "n" Kohlenstoffatomen ermöglicht, wobei "n" in den meisten Fällen gleich zwei oder drei ist und manchmal auch vier. Dieses Verfahren besteht in der Kombination einer oxidativen Kopplung als erstem Schritt und einer katalytischen Dehydrogenierung als zweitem Schritt.

Das integrierte Verfahren zur Herstellung von Olefinen, ausgehend von Gasmischungen die Methan enthalten, welches Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, wird dadurch gekennzeichnet, daß das integrierte Verfahren im wesentlichen die folgenden Schritte umfaßt:

- Umwandlung des Methans in höhere Kohlenwasserstoffe durch oxidative Kopplung, die in Gegenwart von Luft und/oder Sauerstoff in einem Molverhältnis CH_4/O_2 in einem Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise von 1,5 bis 20, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C, vorzugsweise von 700 bis 950°C, bei einem Druck in einem Bereich von 0,01 bis 10 atm, vorzugsweise von 0,5 bis 5 atm, und über eine Kontaktzeit in einem Bereich von 0,01 bis 10 Sekunden, vorzugsweise von 0,03 bis 3,6 Sekunden, durchgeführt wird;
- Dehydrogenierung der höheren Kohlenwasserstoffe mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 950°C, vorzugsweise von 500 bis 800°C, bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 50 Sekunden, vorzugsweise von 0,1 bis 20 Sekunden, wobei eine olefinreiche Mischung erhalten wird;
- Entfernung von H_2O , CO_2 , CO und H_2 aus der erhaltenen olefinischen Mischung;
- Entfernung des umgewandelten Methans aus der olefinischen Mischung und Recyclen (zurückführen) stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe;
- Abtrennung des Ethylens aus der olefinischen Mischung;
- Abtrennung gegebenenfalls vorhandenen nicht dehydrogenierten Ethans aus der olefinischen Mischung, gegebenenfalls recyclen desselben stromabwärts der oxidativen Kopplungsstufe und stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe;
- gegebenenfalls Unterteilungen in eine oder mehrere Stufen der in der Mischung verbliebenen schwere-

DE 43 33 372 A1

In der dritten Patentanmeldung werden katalytische Zusammensetzungen offenbart, die Gallium, Aluminium-oxid (Alumina), gegebenenfalls Silica (Siliciumoxid) und/oder eines oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle enthält, welche mittels thermischer Aktivierung an Luft bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 1000°C aktiviert werden, gefolgt durch eine Post-Aktivierung, die mittels der folgenden Schritte ausgeführt wird:

5. — Oxidation mit Luft und/oder Sauerstoff oder einer Mischung, die wenigstens 5 Vol.-% Sauerstoff enthält, in einem Inertgas, während einer Zeit im Bereich von 1 bis 180 Minuten, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C und vorzugsweise bei einer Zeit im Bereich von 30 bis 90 Minuten;
- 10 — Waschen mit einem Inertgas während einer Zeit im Bereich von 1 bis 10 Minuten;
- 10 — Reduktion mit Wasserstoff oder einer Mischung, die wenigstens 10 Vol.-% Wasserstoff enthält, und einem inertem oder reduzierenden Gas, während einer Zeit im Bereich von 1 bis 120 Minuten bei Temperaturen in einem Bereich von 450 bis 800°C.

Insbesondere enthalten bevorzugte katalytische Zusammensetzungen nach jener Patentanmeldung:

- 15 — Gallium in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 33,6 Gew.-% (als Ga₂O₃),
- Silica (Siliciumoxid) in einer Menge im Bereich von 0,08 bis 3 Gew.-%;
- gegebenenfalls ein oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%;
- 20 — Alumina (Aluminiumoxid) als Rest auf 100, in Delta- oder Theta-Phase, oder als eine Mischung der Delta- + Theta- oder Delta- + Theta- + Alpha-Phasen.

Das beanspruchte Verfahren wird im folgenden mit Blick auf die anliegenden Figuren näher erläutert.

- In dem Fließdiagramm der Fig. 1 wird das frische Ausgangsmaterial, das im wesentlichen Methan (1) enthält, mit dem Oxidationsmittel (2) (Luft und/oder Sauerstoff) und recycltem Methan (17) vermischt und innerhalb des Reaktors (3) durch oxidative Kopplung in höhere Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Der Ausfluß (4) aus dem Rektor, vermischt mit gegebenenfalls recycltem Ethan (22) und Propan (24), wird dem Dehydrogenierungsreaktor (5) zugeführt, in dem die höheren paraffinischen Kohlenwasserstoffe sodann katalytisch derart dehydrogeniert werden, daß ein Strom erhalten wird, der reicher (angereichert) an Olefinen (6) ist.

30 Aus diesem Strom (6) wird zunächst H₂O (8) im Schritt (7) entfernt, dann wird in dem Schritt (9) CO₂ (10) entfernt und schließlich werden in (11) CO und H₂ (12) entfernt.

Ein Teil des H₂O (13) und ein Teil des CO₂ (14) kann gegebenenfalls stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe (3) recyclet werden.

Der gereinigte olefinische Strom (15) wird einem Separator (16) zugeführt, um gegebenenfalls nicht umgesetztes Methan (17) zurückzugewinnen, das dann stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe (3) recyclet wird.

35 Diese Mischung, aus der der Methan entfernt wurde (18), wird in (19) von Ethylen (20) befreit; dann in (21) von Ethan (22) befreit und schließlich in (23) in einen Strom, der im wesentlichen Propan (24) enthält, einen Strom, der im wesentlichen C₃-Olefine (25) enthält, einen Strom der im wesentlichen C₄-Olefine (26) enthält und einen Strom, der C₄-Paraffine (27) enthält, unterteilt.

40 Je nach dem vorliegenden Fall können die paraffinischen Ströme (Ethan (22), Propan (24), C₄-Paraffine (27)) entweder teilweise oder insgesamt stromaufwärts des katalytischen Dehydrogenierungsreaktors (5) recyclet werden.

Das Fließdiagramm gemäß Fig. 2 ist im wesentlichen analog dem Fließdiagramm der Fig. 1, aber die Zufuhr der Methan-enthaltenden Ausgangsprodukte findet nicht stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe, sondern im Gegenteil stromabwärts dazu und stromaufwärts zu der katalytischen Dehydrogenierungsstufe (5) statt.

45 Diese zweite Ausführungsform wird bevorzugt, wenn die frische Ausgangssubstanz ein feuchtes Gas ist: In diesem Fall ist es nicht erforderlich, das Methan von C₂-+ -Fraktionen abzutrennen und das letztere wird veredelt durch Umwandlung der paraffinischen Fraktion in das entsprechende Olefin.

Zum besseren Verständnis der Erfindung werden im folgenden einige Beispiele angeführt.

50 Beispiele 1 – 19

Es wurden einige Tests im Labor durchgeführt, wobei immer von einem Ausgangsprodukt ausgegangen wurde, das im wesentlichen Methan enthielt, wobei die Ausführungsmodalität gemäß Fig. 1 eingesetzt wurde, ohne daß Ethan 22, das aus der olefinischen Mischung stromabwärts der Umwandlungsstufe abgetrennt wurde, recyclet wurde, und unter Verwendung des folgenden katalytischen Systems zur Umwandlung: * Zr : La : Na = 1 : 1 : 1, in Mol; und was die Dehydrogenierung angeht:

- Die katalytische Dehydrogenierung (Beispiele 1, 2, 4, 5, 7, 8 10): Al:Cr:K:Si = 5 : 1 : 0,1 : 0,1, in Mol;
- 60 — oxidative Dehydrogenierung (Beispiel 18): MnO₂ 10 Gew.-%; Na₂O 0,5 Gew.-%; SiO₂ 89,5 Gew.-%.

In den Beispielen 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 18 wurden die H₂O- (13) und CO₂-Ströme (14) nicht recyclet, während im Beispiel 12 nur CO₂ 34 Vol.-% in die oxidative Kopplungsstufe recyclet wurde; und im Beispiel 15 wurde nur H₂O (20 Vol.-%) zu der oxidativen Kopplungsstufe recyclet.

65 Die Beispiele 3, 6, 9, 13, 14, 16, 17, 19 sind Vergleichsbeispiele, weil bei diesen Beispielen die Dehydrogenierungsstufe nicht ausgeführt wurde und nur die oxidative Kopplungsstufe ausgeführt wurde unter Verwendung des gleichen katalytischen Systems; insbesondere wurden in den Vergleichsbeispielen 3, 6, 9, 13 16, 19 die H₂O- und CO₂-Ströme nicht recyclet, während in den Vergleichsbeispielen 14 und 17 die recycelten Ströme analog

DE 43 33 372 A1

denjenigen der entsprechenden Beispiele 12 und 15 sind.
Die erhaltenen Ergebnisse werden in der Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I

Bei- spiel	C_1/O_2 Verhältnis	t_c , Sekunden	T_c , °C	t_d , Sekunden	T_d , °C	CH ₄ Gehalt (%)	C_2^+ / C_2 Verhältnis	CO ₂ Volumen (%)	H ₂ O Volumen (%)
1	10	0.2	800	1.0	725	12.8	0.90	---	---
2	10	0.2	820	2.0	745	10.2	4.22	---	---
3	10	0.2	800	---	---	14.0	0.60	---	---
4	10	0.5	800	1.0	735	11.6	1.56	---	---
5	10	0.5	800	2.5	742	10.7	2.78	---	---
6	10	0.5	800	---	---	12.5	0.80	---	---
7	5	0.5	800	1.0	750	19.6	1.54	---	---
8	5	0.5	800	5.0	760	18.5	4.50	---	---
9	5	0.5	800	---	---	22.0	0.93	---	---
10	5	1.0	800	2.0	755	18.0	2.90	---	---
11	5	0.5	800	---	---	21.8	1.01	---	---
12	5	1.04	750	2.5	745	18.1	3.02	34	---
13	5	1.5	750	---	---	21.5	1.02	---	---
14	5	1.02	750	---	---	19.0	0.96	34	---
15	5	1.15	750	2.5	753	18.4	2.94	---	20
16	5	1.34	750	---	---	19.2	0.74	---	---
17	5	1.15	750	---	---	19.5	0.76	---	20
18	5	0.4	800	3.0	675	18.2	3.90	---	---
19	5	0.4	800	---	---	19.1	0.70	---	---

t_c = Kontaktzeit in der oxidativen Kopplungsstufe
 t_d = Kontaktzeit in der Dehydrogenierungsstufe
 T_c = Temperatur in der oxidativen Kopplungsstufe
 T_d = Temperatur in der Dehydrogenierungsstufe

Patentansprüche

1. Integriertes Verfahren zur Herstellung von Olefinen, insbesondere Ethylen und Propylen, ausgehend von einer Methan-enthaltenden Gasmischung, dadurch gekennzeichnet, daß das integrierte Verfahren im wesentlichen die folgenden Stufen umfaßt:

- 5 — Umwandlung von Methan in höhere Kohlenwasserstoffe durch oxidative Kopplung, die in Gegenwart von Luft und/oder Sauerstoff mit einem Molverhältnis CH₄/O₂ im Bereich von 1 bis 100, bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C und einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 10 Sekunden, vorzugsweise von 0,03 bis 3,6 Sekunden, durchgeführt wurde;
- 10 — Dehydrogenierung der höheren Kohlenwasserstoffe mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 950°C unter einem Druck im Bereich von 0,01 bis 10 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 50 Sekunden, wobei eine Mischung erhalten wird, die die entsprechenden Olefine enthält;
- 15 — Entfernung von H₂O, CO₂, CO und H₂ aus der erhaltenen olefinischen Mischung;
- Entfernung nicht umgewandelten Methans aus der olefinischen Mischung und Recyceln derselben stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe;
- Abtrennung des Ethylens aus der olefinischen Mischung;
- Abtrennung der olefinischen Mischung von nicht-dehydogeniertem Ethan.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die oxidative Kopplung durchgeführt wird bei einem Mol-Verhältnis CH₄/O₂ im Bereich von 1,5 bis 20, bei einer Temperatur im Bereich von 700 bis 950°C, unter einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 atm und während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,03 bis 3,6 Sekunden.
- 25 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Dehydrogenierung mittels eines Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 800°C, während einer Kontaktzeit im Bereich von 0,01 bis 20 Sekunden durchgeführt wird.
- 30 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem nach der Ethanabtrennung die schwereren Kohlenwasserstoffe, die in der Mischung verbleiben, unterteilt werden in eine oder mehrere Stufen, so daß paraffinische Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehreren Kohlenstoffatomen erhalten werden, die wenigstens teilweise stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe recyclet werden können, und olefinische Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehreren Kohlenstoffatomen.
- 35 5. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem Ethan, das von der olefinischen Mischung abgetrennt wurde, stromabwärts der oxidativen Kopplung und stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe recyclet werden.
- 40 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Methan-enthaltende Gasmischung stromaufwärts der oxidativen Kopplung zugeführt wird.
- 45 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem das Gas ein natürliches Gas, das im wesentlichen aus Methan besteht, ist.
- 50 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Methan-enthaltende Gasmischung stromabwärts der oxidativen Kopplung und stromaufwärts der Dehydrogenierungsstufe zugeführt wird.
- 55 9. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem die Gasmischung ein feuchtes natürlich (vorkommendes) Gas ist, das Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehreren Kohlenstoffatomen enthält.
- 60 10. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem wenigstens ein Teil des entfernten H₂O stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe recyclet wird.
- 65 11. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem wenigstens ein Teil des entfernten CO₂ stromaufwärts der oxidativen Kopplungsstufe recyclet wird.
- 12. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Katalysator der Dehydrogenierungsstufe auf Aluminium, Chrom, Kalium und Silicium basiert.
- 13. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Katalysator der Dehydrogenierungsstufe gebildet wird durch:
 - Platin in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%;
 - gegebenenfalls Zinn in einer Menge im Bereich von 0 bis 1,5 Gew.-%;
 - einen Träger, ausgewählt aus titaniertem Alumina (Aluminiumoxid), titaniertem Silica (Siliciumoxid) und/oder Titan-Silicalit (Titansilikat), wobei der Titangehalt in dem Träger im Bereich von 0,05 bis 3 Gew.-% liegt.
- 55 14. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Katalysator der Dehydrogenierungsstufe Gallium, Alumina (Aluminiumoxid), gegebenenfalls Silica (Siliciumoxid) und/oder ein oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle enthält.
- 60 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei der Katalysator enthält:
 - Gallium in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 33,6 Gew.-% (als Ga₂O₃),
 - Silica (Siliciumoxid) in einer Menge im Bereich von 0,08 bis 3 Gew.-%,
 - gegebenenfalls ein oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetalle in einer Menge im Bereich von 0 bis 5 Gew.-%,
 - Alumina (Aluminiumoxid), als Rest auf 100, als Delta- oder Theta-Phase, oder als eine Mischung der Delta- + Theta- oder Delta- + Theta- + Alpha-Phasen.

DE 43 33 372 A1

16. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem die oxidative Kopplungsstufe enthält:
— ein Element, ausgewählt aus Ce, Si, Sn, Ti, Zr;
— ein Element, ausgewählt aus La, Sc, Y;
— ein Alkali- oder Erdalkalimetall.

5

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

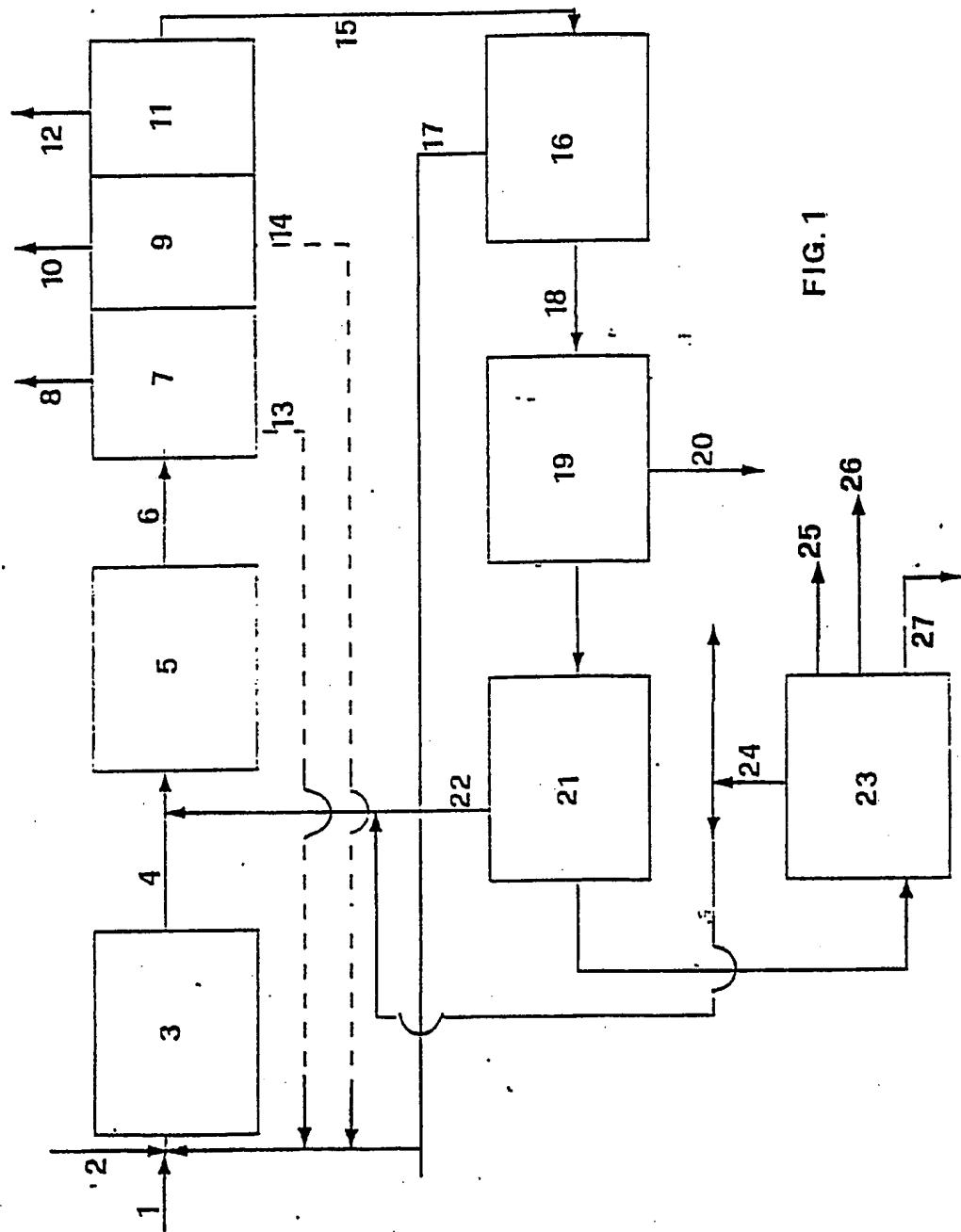
50

55

60

65

- Leerseite -



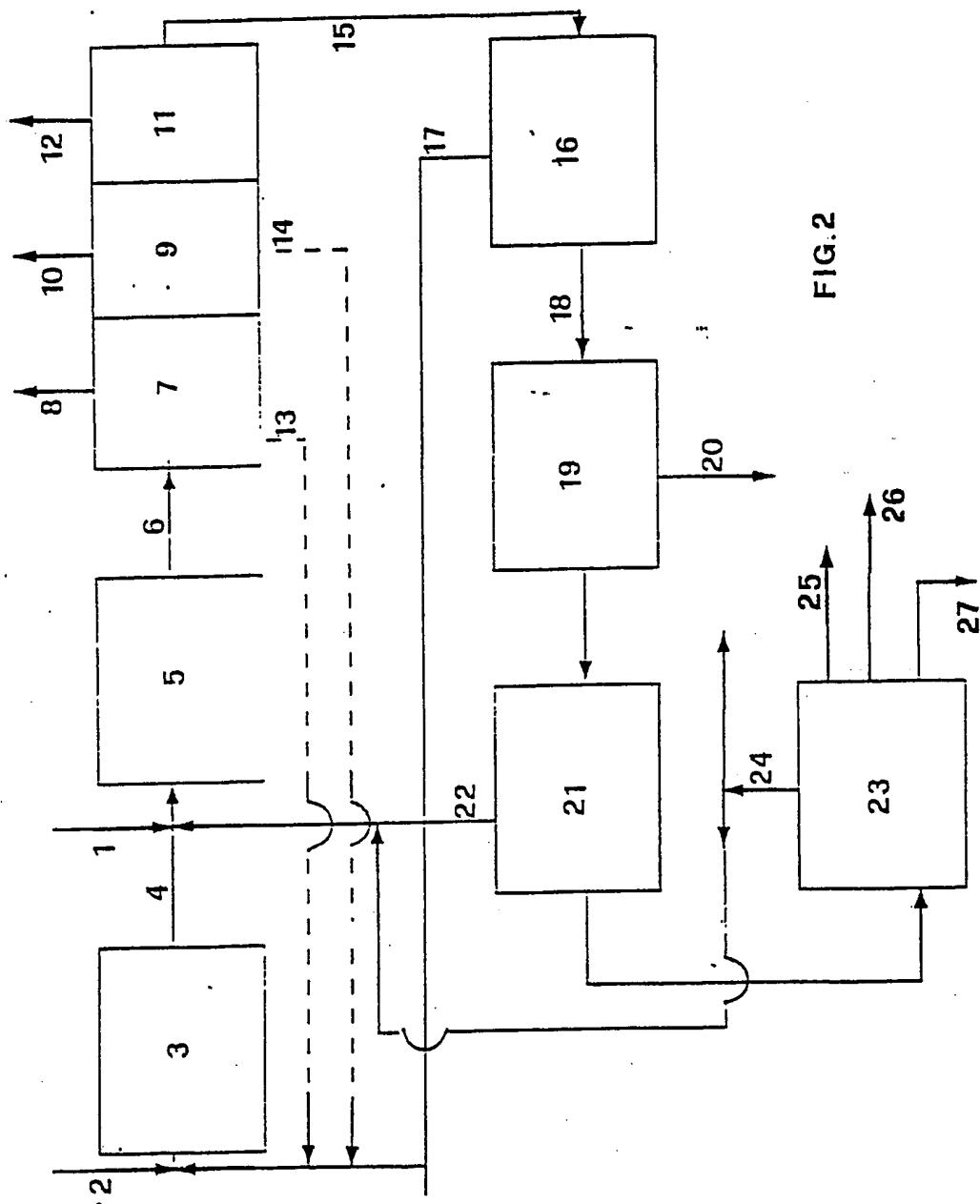


FIG. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.